

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-308805

(43)Date of publication of application : 21.12.1990

(51)Int.Cl.

C08F251/02

C08L 33/14

C08L 33/26

(21)Application number : 01-129792

(71)Applicant : SHIN ETSU CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 23.05.1989

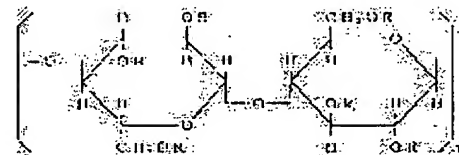
(72)Inventor : TANIOKA SOJI
ONDA YOSHIRO

(54) ACRYLIC RESIN COMPOSITION AND MOLDED PRODUCT THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject composition giving a molded product having excellent transparency and surface hardness, etc., without possibility of deterioration of working environment in molding process nor rise in cost, comprising specific cellulose derivative, polymerization initiator and hydroxyethyl methacrylate, etc.

CONSTITUTION: The aimed composition is composed of (A) preferably 5-50wt.% cellulose derivative expressed by the formula (R is N-methylene acrylamide, 1-3C acyl or H) having respectively 0.05-0.95 and 2.0-2.9 averaged number (DS) of substituting group of N-methylene acrylamide group and acyl group per unit glucose ring, (B) preferably 0.2-5.0wt.% polymerization initiator (e.g. biacetyl benzoyl peroxide) and (C) preferably 10-80wt.% 2-hydroxyethyl methacrylate and/or N,N'-dimethylacrylamide.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-308805

⑬ Int. Cl.⁸

C 08 F 251/02
C 08 L 33/14
33/26

識別記号

MQA
LJA
LJV

庁内整理番号

7142-4J
6779-4J
6779-4J

⑭ 公開 平成2年(1990)12月21日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全5頁)

⑮ 発明の名称 アクリル系樹脂組成物およびその成形品

⑯ 特 願 平1-129792

⑰ 出 願 平1(1989)5月23日

⑱ 発 明 者 谷 岡 莊 治 東京都千代田区大手町2丁目6番1号 信越化学工業株式
会社本社内

⑲ 発 明 者 恩 田 吉 朗 東京都千代田区大手町2丁目6番1号 信越化学工業株式
会社本社内

⑳ 出 願 人 信越化学工業株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番1号

㉑ 代 理 人 弁理士 山本 充一 外1名

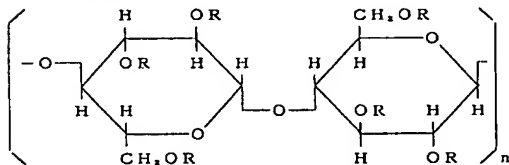
明 細 書

1. 発明の名称

アクリル系樹脂組成物およびその成形品

2. 特許請求の範囲

1. 一般式



(ここでRはN-メチレンアクリルアミド基、炭素原子数1~3のアシル基または水素原子を示す)で表され、N-メチレンアクリルアミド基およびアシル基の単位グルコース環当りの平均置換基数(DS)が、それぞれ0.05~0.95および2.0~2.9であるセルロース誘導体と、重合開始剤と、2-ヒドロキシエチルメタアクリレートおよび/またはN,N'-ジメチルアクリルアミドとからなるアクリル系樹脂組成物。

2. 請求項1記載のセルロース誘導体が5~50重量%、重合開始剤が0.2~5.0重量%、2-ヒドロキシエチルメタアクリレートおよび/またはN,N'-ジメチルアクリルアミドが10~80重量%であるアクリル系樹脂組成物。

3. 請求項1記載のアクリル系樹脂組成物から得られるアクリル系樹脂成形品。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、成型過程における作業環境の悪化やコストアップの恐れ、さらには原材料の使用上の制約のないアクリル系樹脂組成物、およびこれから得られる、こしが強く、ブロッキング性がなく、透明性、表面硬度、水に対するぬれ性に優れたアクリル系樹脂成形品に関するものである。

(従来の技術)

現在、様々な樹脂(プラスチック)組成物が、フィルム・シート状、ブロック状等多様な形に成形加工され、樹脂成形品として各種の用途に使用されている。これらの樹脂成形品はその形状、目的

特開平 2-308805(2)

に応じてキャスト法、押出成形法、射出成形法、圧縮成形法、注型法、カレンダー法、インフレーション法等の成形法により製造されているが、これらの成形法と樹脂組成物に起因する様々な制約のために、その製造条件、得られたものの物性、適用可能分野等において、充分に満足できるものが市場に供給されているとは言い難い状態にある。

(発明が解決しようとする課題)

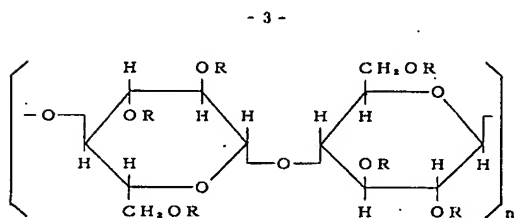
例えば、キャスト法は主としてフィルム・シート状の成形品に適用される方法であるが、この方法は有機溶剤を使用するため、作業環境の悪化を招きやすく、また溶剤回収設備を必要とし、製造コストが高くなるという問題がある。また押出成形法以下の方法も、①成形前に樹脂組成物を粒状化、ペレット化する必要がある、②成形工程で樹脂組成物に熱を加えて熔融したり(熱可塑性樹脂)、硬化させたり(熱硬化性樹脂)するため、高温で性能が低下しやすい樹脂組成物には適用できない等の欠点がある。

このような成形法に起因する問題を解決する方法として、光硬化性モノマーまたはオリゴマー等の感光性樹脂を流延させながら光照射して硬化成形する方法も提案されている。この方法は有機溶剤を使用しない、常温での成形が可能等、従来の樹脂成形法にはない長所がある反面、使用する感光性樹脂に品質上の問題があるために、充分に満足できる成形品を製造できるまでには至っていない。

したがって、本発明の目的は、成形過程における作業環境の悪化やコストアップの恐れ、さらには原材料の使用上の制約のないアクリル系樹脂組成物、およびこれから得られる、こしが強くてブロッキング性がなく、透明性、表面硬度、水に対するぬれ性等に優れたアクリル系樹脂成形品を提供しようとするものである。

(課題を解決するための手段)

本発明者らは以上のような樹脂組成物およびその成形法に起因する、種々の問題点を解決すべく鋭意研究の結果、一般式



(ここでRはN-メチレンアクリルアミド基($-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}_2$)、炭素原子数1~3のアシル基($-\text{CO}-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$)または水素原子を示す)で置換され、N-メチレンアクリルアミド基およびアシル基の単位グルコース環当りの平均置換基数(以下単にDSとする)が、それぞれ0.05~0.95および2.0~2.9であるセルロース誘導体と、重合開始剤と、2-ヒドロキシエチルメタアクリレートおよび/またはN,N'-ジメチルアクリルアミドとからなるアクリル系樹脂組成物が、上記の目的に合致することを見出し、本発明を完成するに至ったものである。

以下、本発明の詳細を説明する。

本発明のアクリル系樹脂組成物において第1成

- 4 -

分として用いられる上記一般式で示されるセルロース誘導体は、既に公知のもの(特開昭60-144301号公報)で、アセチル基、プロパノイル基、ブタノイル基等のアシル基を有するセルロースエステルにN-メチロールアクリルアミド($\text{HO}-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}_2$)を反応させることによって容易に得られる、N-メチレンアクリルアミド基およびアシル基のDSが、それぞれ0.05~0.95および2.0~2.9のものである。

ここでアシル基の炭素原子数が4以上のものは原料のコストに見合う有用性がなく、またN-メチレンアクリルアミド基のDSが、0.05未満のものでは架橋性が不十分であり、0.95を超えるものでは原料のコストアップに見合う有用性がない。さらに、アシル基のDSが、2.0未満のものは他成分への溶解性が不十分であり、2.9を超えるものはN-メチレンアクリルアミド基の導入が困難となるため好ましくない。

第2成分として用いられる重合開始剤は、従来光硬化性樹脂、熱硬化性樹脂等の硬化の際に汎用

特開平 2-308805(3)

されているものでよく、これには過酸化ベンゾイル、ピアセチル、アセトフェノン、ベンゾフェノン、ベンジル、ベンゾイン、アゾビスブチロニトリル、ジ-tert-ブチルパーオキシド、ミヒラーケトン、過硫酸アンモニウム等が例示される。

このようなセルロース誘導体と重合開始剤、それに2-ヒドロキシエチルメタアクリレートおよび/またはN,N'-ジメチルアクリルアミドを加えてなる本発明のアクリル系樹脂組成物は、各成分の量割合として、セルロース誘導体が5~50重量%、重合開始剤が0.2~5.0重量%、2-ヒドロキシエチルメタアクリレートおよび/またはN,N'-ジメチルアクリルアミドが10~80重量%であることが好ましい。

これはセルロース誘導体が5%未満であると、得られる樹脂成形品にこしがなく、50%を超えると樹脂成形品が脆くなる。また重合開始剤が0.2%未満では原料の樹脂が十分に硬化せず、5%を超えると、それ以上の品質の向上が望めず、経済的に不利になる。さらに2-ヒドロキシエチルメ

タアクリレートおよび/またはN,N'-ジメチルアクリルアミドが10%未満ではセルロース誘導体の溶解が困難となり、80%を超えると得られるフィルムが脆くなるためである。

このアクリル系樹脂組成物を硬化成形させる方法としては光照射や熱処理による方法があるが、前記した従来の成形における問題を解決するには、常温での硬化の可能な光照射が有利である。その具体的成形法を以下に例示する。

フィルム・シート成形品の成形においては、まず上記量割合のセルロース誘導体、重合開始剤、2-ヒドロキシエチルメタアクリレートおよび/またはN,N'-ジメチルアクリルアミドに、さらに必要に応じて他の光硬化性モノマーまたはオリゴマー、増感剤、さらには各種添加剤を添加混合溶解して液状組成物を調製する。これをホッパーより金属バンドまたは金属ドラム等の支持体上に均一に流延し、紫外線または電子線等の光を照射して硬化させ、プラスチックフィルムとする。

ここで上記の光硬化性モノマーまたはオリゴマ

- 7 -

ーとしては、ラウリルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、1,6-ヘキサジオールモノアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ポリエステルアクリレート、ポリウレタンアクリレート、エポキシアクリレート、ポリエーテルアクリレート、オリゴアクリレート、メラミンアクリレート等、一般に光硬化性樹脂分野において使用されるものが例示される。

また各種添加剤としては、用途によって適宜選択されるもので、着色顔料、蛍光染料、顔料、フィラー、発泡剤、貯蔵安定剤、フロー改良剤、酸化防止剤、静電防止剤、乾燥防止剤、湿潤剤、ワックス、充てん剤等の配合剤、あるいは香料、経皮吸収薬剤、微生物、酵素等が例示される。

さらに、必要に応じてメトキシメチル化ナイロン、塩化ビニル、ウレタン、ポリスチレン等の光硬化性を持たない樹脂を添加しても差し支えない。

- 8 -

ブロック状や複雑な形状の成形品の成形においても、フィルム・シート成形品と同様に液状組成物を調製し、これを鋳型に流し込んだ後、光照射して硬化成形してもよいし、感光性樹脂から作られる凸版印刷版のように、ポジフィルムあるいはネガフィルムを通して液状組成物に光照射し、硬化成形する方法もある。

本発明によるアクリル系樹脂組成物は、その成形に際し光照射による硬化が可能のため、有機溶剤の蒸発、回収、および原材料の熱溶解を必要とせず、したがって作業環境の悪化、溶剤回収によるコストアップ等の恐れがなく、また熱により分解、蒸発、または性能の劣化しやすい、原材料、微生物、酵素、薬剤、香料等の使用も可能で、広範囲の用途に応用できる等の利点がある。

さらに、これから得られた成形品はこしが強く、ブロッキング性がないなど、これまでの光硬化性樹脂組成物を硬化した場合には見られなかった特徴があるほか、透明性、表面硬度、水に対するぬれ性等も向上する。

特開平 2-308805(4)

これらの数多くの利点を有する本発明の樹脂成形品は、OHP用フィルム、販促用ディスプレイ、フレキシブルプリント配線基板等のエレクトロニクス用シート、包装用フィルム、ネームプレート、透明ハブ剤、香料入りシート、光ディスク基板、表札、徐放肥料、徐放防虫剤、グッズ埋込商品、動植物標本、FRP、防曇シート、バイオリアクター等様々な用途への応用が期待できる。

(実施例)

以下、本発明の具体的な態様を実施例により説明するが、本発明はこの実施例に限定されるものではない。

実施例 1.

前記一般式におけるRがN-メチレンアクリルアミド基、アゼチル基、ブタノイル基であって、それぞれのDSが0.10、0.96、1.66である、セルロース誘導体30重量部に、2-ヒドロキシエチルメタアクリレートと20重量部とN,N'-ジメチルアクリルアミド50重量部とを配合し、80℃の温度で均一に混合溶解して、さらに光重合開始剤ダ

ロキュア1173(メルク社製)を配合物に対して1重量%の割合で添加した。得られた樹脂組成物を厚さ0.1mmのポリエステルフィルム2枚の間に挟み、さらに2枚のガラス板間で圧着して、厚さ0.2mmの膜とし、これに紫外線を照射して光硬化させ、無色透明で表面粘着の少ないシートを得た。

実施例 2.

前例で用いたのと同じセルロース誘導体30重量部に、2-ヒドロキシエチルメタアクリレートと70重量部配合し、80℃の温度で混合溶解して、光重合開始剤ダロキュア1173(前出)を配合物に対して1重量%の割合で添加し、前例と同様の方法で厚さ0.2mmのシートを作成した。このシートはこしがあり、透明でセロファン様のものではあった。

実施例 3.

実施例1で用いたのと同じセルロース誘導体50重量部に、N,N'-ジメチルアクリルアミド50重量部を配合し、80℃の温度で混合溶解して、さらに光重合開始剤ダロキュア1173(前出)を配合物に対して1重量%の割合で添加し、実施例1と同様

- 11 -

にして厚さ0.2mmのシートを作成した。このシートは透明で表面粘着の少ないものではあった。

実施例 4.

実施例1で用いたのと同じセルロース誘導体5重量部に、2-ヒドロキシエチルメタアクリレートと50重量部とウレタンアクリレート(協和発酵精製)45重量部とを配合し、80℃の温度で均一に混合溶解して、光重合開始剤ダロキュア1173(前出)を配合物に対し1重量%の割合で添加し、実施例1と同様にして厚さ0.2mmのシートを得た。得られたシートは強靱でこしがあり、表面が滑らかで粘着感のない感触に優れたシートであった。

比較例 1.

本発明の第1成分であるセルロース誘導体は用いずに、2-ヒドロキシエチルメタアクリレートとウレタンアクリレート(前出)とをそれぞれ50重量部混合し、前例と同様の光重合開始剤を配合物に対し1重量%の割合で添加し、実施例1と同様にして光硬化シートを作成したが、このシートは無色透明ではあるが、こしがなく、表面に粘着感

- 13 -

- 12 -

があり、相互粘着性を示した。

実施例 5.

実施例4における配合組成で、セルロース誘導体10重量部、2-ヒドロキシエチルメタアクリレート50重量部、ウレタンアクリレート40重量部、光重合開始剤を配合物に対して1重量%としたほかは、実施例1と同様にしてシートを作成した。得られたシートはこしのある、やや硬い、セルロイド様のものではあった。

実施例 6.

上記と同様のセルロース誘導体20重量部に、N,N'-ジメチルアクリルアミドを50重量部添加して80℃の温度で溶解し、これにポリエチレングリコールジメタクリレート30重量部を加えて均一に混合し、さらにベンゾインエチルエーテル1.5重量%を添加して、実施例1と同様の方法で厚さ0.5mmのシートを得た。このシートは非常に透明、柔軟で、しかも表面粘着感が少なくゴム状の歪み回復性を持つものではあった。

比較例 2.

—46—

- 14 -

特開平 2-308805(5)

前例においてセルロース誘導体を用いなかった
ほかは全く同様にしてシートを作成したところ、
そのシートは軟質で弱く弾力がない上に、表面粘
着性を持つ、取り扱いにくいものであった。

実施例 7.

前記一般式におけるRがN-メチレンアクリル
アミド基、アセチル基、ブタノイル基であって、
それぞれのDSが0.30、0.15、2.07である、セル
ロース誘導体を使用したほかは、実施例1と同様
にしてシートを作成したところ、透明で表面粘着
の少ないものが得られた。

実施例 8.

前記一般式におけるRがN-メチレンアクリル
アミド基、アセチル基、プロパノイル基であって、
それぞれのDSが0.30、0.16、1.95である、セル
ロース誘導体を使用したほかは、実施例1と同様
にしてシートを作成したところ、透明で表面粘着
の少ないものが得られた。

実施例 9.

前記一般式におけるRがN-メチレンアクリル

アミド基およびアセチル基であって、それぞれの
DSが0.10および2.47である、セルロース誘導体
30重量部に、2-ヒドロキシエチルメタアクリレ
ートを110重量部配合し、80℃の温度で均一に混
合溶解して、光重合開始剤ダロキュア1173(前出)
を配合物に対し1重量%の割合で添加し、実施例
1と同様にして厚さ0.2mmのシートを得た。この
シートは透明で表面粘着の少ないものであった。

(発明の効果)

本発明によるアクリル系樹脂組成物は、その成
形に際し光照射による硬化が可能のため、有機溶
剤の蒸発、回収、および原材料の熱溶解を必要と
せず、したがって作業環境の悪化、溶剤回収によ
るコストアップ等の恐れがなく、また熱により分
解、蒸発、または性能の劣化しやすい、原材料、
微生物、酵素、薬剤、香料等の使用も可能で、広
範囲の用途に応用することができる。

さらに、これから得られた成形品は、こしが強
く、ブロッキング性がないなど、これまでの光硬
化性樹脂組成物を硬化した場合には見られなかつ

た特徴があるほか、透明性、表面硬度、水に対す
るぬれ性等も向上する。

特許出願人 信越化学工業株式会社
代理人 井理士 山本
" 井理士 荒井 雄